

BEST AVAILABLE COPY
PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-142125
(43)Date of publication of application : 16.05.2003

(51)Int.Cl.

H01M 8/02
C08J 5/22
C08L 25/18
C08L 53/00
H01B 1/06
// H01M 8/10

(21)Application number : 2001-336176

(71)Applicant : UBE IND LTD

(22)Date of filing : 01.11.2001

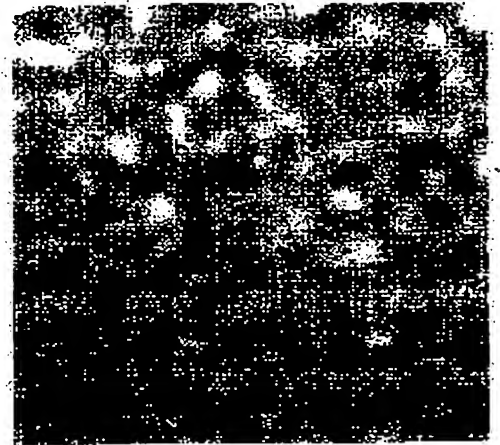
(72)Inventor : FUKUNAGA KENJI
TAKAGI JUN
KINO TAKASHI

(54) ION CONDUCTING FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a solid electrolyte film capable of stably securing an ion conducting channel and showing excellent ion conductivity even if an inexpensive polymer is used, by further precisely controlling disposition of an ion conducting portion in the film.

SOLUTION: This ion conducting film has the following features. (1) This film is composed of a polymer segment (A) having an ion conductive component and a polymer segment (B) having no ion conductive component. (2) The specific volume of A to B is 30/70-40/60. (3) A and B form a microphase separation structure in the film. (4) The channel comprising A is disposed so that it passes through the film.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 03.03.2004
[Date of sending the examiner's decision of rejection]
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number]
[Date of registration]
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-142125
(P2003-142125A)

(43) 公開日 平成15年5月16日 (2003.5.16)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード (参考)
H 0 1 M 8/02		H 0 1 M 8/02	P 4 F 0 7 1
C 0 8 J 5/22	C E R	C 0 8 J 5/22	C E R 4 J 0 0 2
C 0 8 L 25/18		C 0 8 L 25/18	5 G 3 0 1
53/00		53/00	5 H 0 2 6
H 0 1 B 1/06		H 0 1 B 1/06	A
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 13 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-336176(P2001-336176)

(22) 出願日 平成13年11月1日 (2001.11.1)

(71) 出願人 000000206

宇部興産株式会社

山口県宇部市大字小串1978番地の96

(72) 発明者 福永 謙二

千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興
産株式会社高分子研究所内

(72) 発明者 高木 純

千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興
産株式会社高分子研究所内

(72) 発明者 城野 貴史

千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興
産株式会社高分子研究所内

最終頁に続く

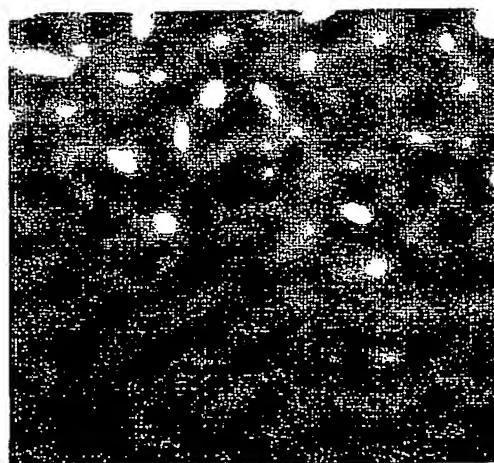
(54) 【発明の名称】 イオン伝導膜

(57) 【要約】

【課題】 膜中におけるイオン伝導部位の配置をより詳細に制御することによって、イオン伝導チャネルを安定に確保し、安価なポリマーを用いても優れたイオン伝導性を示す固体電解質膜を得ることを目的とする。

【解決手段】 (1) イオン伝導性成分を有するポリマーセグメント (A) とイオン伝導性成分を有さないポリマーセグメント (B) からなる膜であること、(2) A と B の体積比が 30/70~40/60 であること、

(3) 該膜中で A と B がマイクロ相分離構造を形成すること、及び (4) A からなるチャネルが膜を貫通するように配置せしめられていることを特徴するイオン伝導膜。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (1) イオン伝導性成分を有するポリマーセグメント (A) とイオン伝導性成分を有さないポリマーセグメント (B) からなる膜であること、 (2) A と B の体積比が 30/70~40/60 であること、

(3) 該膜中で A と B がマイクロ相分離構造を形成すること、及び (4) A からなるチャンネルが膜を貫通するように配置せしめられていることを特徴するイオン伝導膜。

【請求項 2】 A と B が共有結合しているブロック共重合体であることを特徴とする請求項 1 に記載のイオン伝導膜。

【請求項 3】 該ブロック共重合体 (C) かつ該 A と同じモノマー成分からなるホモポリマー A' の混合物からなる膜であり、A と A' の体積の和と B の体積の比が 30/70~40/60 であり、該膜中で A と B はマイクロ相分離構造を形成しており、及び A からなるチャンネルが膜を貫通するように配置せしめられていることを特徴とする請求項 2 に記載のイオン伝導膜。

【請求項 4】 該ホモポリマー A' の重合度が、該ブロック共重合体 (C) 中における A ブロックの重合度を超えないことを特徴とする請求項 3 に記載のイオン伝導膜。

【請求項 5】 該ブロック共重合体 (C) がポリ (スチレンー (エチレンープロピレン) ー スチレン) トリブロックコポリマーであり、かつスチレンユニットの 30 モル % 以上がスルホン化されていることを特徴とする請求項 2~4 に記載のイオン伝導膜。

【請求項 6】 ポリ (スチレンー (エチレンープロピレン) ー スチレン) トリブロックコポリマーのスチレンユニットの 30 モル % 以上がスルホン化されてなるブロックコポリマーと、スチレンユニットの 30 モル % 以上がスルホン化されたポリスチレンのブレンドからなる請求項 3~5 に記載のイオン伝導膜。

【請求項 7】 イオン伝導性成分を有するポリマーセグメントに選択的な溶媒であって沸点が 80℃ 以上の溶媒を成分として含有する溶媒からキャストされたことを特徴とする請求項 1~6 に記載のイオン伝導膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は固体電解質膜に関し、特に燃料電池に好適に使用される固体電解質膜に関する。

【0002】

【従来の技術】 燃料電池は基本的に 2 つの触媒電極と、電極に挟まれた固体電解質膜から構成される。燃料である水素は一方の電極でイオン化され、この水素イオンは固体電解質膜中を拡散した後他方の電極で酸素と結合する。このとき 2 つの電極を外部回路で接続していると、電流が流れ、外部回路に電力を供給する。ここで固体電解質膜は、水素イオンを拡散させると同時に、燃料ガスの水素と酸素を物理的に隔離し且つ電子の流れを遮

断する機能を担っている。

【0003】 このような固体電解質膜として、デュポン社のナフイオン膜のようなパーフルオロスルホン酸膜が広く用いられている。ナフイオン膜では、例えば文献 Gierke, T. D. ; Munn, G. E. ; Wilson, F. C. ; J. Polym. Sci. 1981, 19, 1687 に示されるように、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) からなるマトリックス中に数 nm 程度のサイズの親水性チャンネル (イオン伝導チャンネル) が膜を貫通して存在し、前記のチャンネルを通して水素イオンが拡散するとされている。PTFE マトリックスは膜を安定に保持するために必要であるといわれている。しかしパーフルオロポリマーは非常に高価であり、より安価で且つ機械的に安定でしかも固体電解質膜として優れたイオン伝導性を示す材料が待望されてきた。

【0004】 イオン伝導に対しては、膜中でイオン伝導性成分が形成するチャンネル構造が極めて重要であると考えられている。文献 Edmondson, C. A. ; AD Report 2000, 18 では、プロトン伝導膜中に分散している水素イオンが拡散可能な部位 (イオン伝導部位) のパーコレーションによってイオン伝導が説明されているが、チャンネルを通してイオンが伝導するという視点からは、膜中におけるイオン伝導部位の空間配置が重要になる。本発明の目的は、膜中におけるイオン伝導部位の空間配置を制御することによって、優れたイオン伝導性を示す固体電解質膜を得ることである。

【0005】 2 種類以上の互いに非相溶なポリマー (ブロック鎖) が共有結合して 1 つのポリマー鎖を形成しているブロックコポリマーを用いると、ナノメートルスケールのサイズで化学的に異なる成分の配置を制御することができる。ブロックコポリマーにおいては、化学的に異なるブロック鎖間の反発から生じる短距離相互作用により、それぞれのブロック鎖からなる領域 (マイクロドメイン) に相分離するが、ブロック鎖がお互いに共有結合していることから生じる長距離相互作用の効果により、各マイクロドメインが特定の秩序を持って配置せしめられる。各ブロック鎖からなるマイクロドメインが集合して作り出す構造は、マイクロ相分離構造と呼ばれる。

【0006】 ブロックコポリマーの膜は一般に、有機溶媒に溶かしたブロックコポリマーの溶液を適当な基板の上に展開した後、溶媒を除去して作製される。作製された直後の膜内部には、文献 Hashimoto, T. ; Koizumi, S. ; Hasegawa, H. ; Izumitani, T. ; Hyde, S. T. ; Macromolecules 1992 (25) 1433 で示されているような、マイクロドメインがお互いに入り組んでスポンジ状の構造を取っている状態がしばしば見られる。このスポンジ状のマイクロ相分離構造は、文献 Sakamoto, N ; Hashimo

to, T.; *Macromolecules* 1998, 31, 3815 に示されているが如く、熱に対して不安定でありブロックコポリマーのガラス転移点以上の温度に曝されると他のマイクロ相分離構造へと容易に変化する。

【0007】特に十分な熱処理の後では、マイクロ相分離構造は極めて秩序性の高いものとなり、文献 Bates, F. S.; Fredrickson, G. H.; *Ann. Res. Phys. Chem.* 1990 (41) 525 に開示されているように、構成成分の組成や雰囲気によって、球状ミセル構造、シリンダー構造、ラメラ構造などの結晶状構造を示す。このようなマイクロ相分離構造を利用すれば、膜中におけるイオン伝導部位の空間配置を制御することができる。

【0008】ブロックコポリマーを用いたプロトン導電性高分子固体電解質の例が特開平 8-20704 号公報に開示されているが、この例はブロック鎖として特定の化学構造の組合わせを開示したもので、本願発明が目的とするイオン伝導部位の空間配置の制御によるイオン伝導性改良を開示したものではない。

【0009】一方、特表平 10-503788 号公報に、約 50000 の数平均分子量を有するポリ（スチレンー（エチレンープロピレン）ースチレン）トリブロックコポリマーのスチレンユニットをスルホン化した固体電解質膜の例が開示されている。この例で該トリブロックコポリマーは、スチレンユニットを約 30 乃至 35 重量%含んだものであり、ポリスチレンブロックがシリンダー状のマイクロドメインを形成するものである。イオン伝導性を担うスルホン酸基はポリスチレンドメイン中に分布するため、前記のシリンダー状構造は非伝導性を示すことが予想されるが、この例では水を取り込んだシリンダー同士が夫々接触することによりイオン伝導性が発現しているとされる。

【0010】しかしこの例の場合、含水量が変化すると前記のシリンダー同士の接触が保たれる保証はない。本発明人らが上記の例と同種のポリ（スチレンー（エチレンープロピレン）ースチレン）トリブロックコポリマー膜について行った実験によれば、該膜の内部はマイクロドメインの界面が鮮明でなくぼんやりと広がった状態であって、マイクロドメインがお互いに入り組んだ構造をしており、先に述べたスポンジ状構造に類似していた。この膜を 80℃にて熱処理すると、マイクロドメインの界面が鮮明となり、スルホン酸基を含むポリスチレンからなるシリンダー状の構造がはっきりと現れ、シリンダー間の接触は低下した。この構造変化に伴って、膜のイオン伝導率は低下した。これはイオン伝導チャンネルが熱的に不安定な構造に大きく依存していたことを示唆している。そこでより安定にイオン伝導性を示す安価な材料が望まれてきた。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、膜中におけるイオン伝導部位の配置をより詳細に制御することによって、イオン伝導チャンネルを安定に確保し、安価なポリマーを用いても優れたイオン伝導性を示す固体電解質膜を得ることを目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明は、（1）イオン伝導性成分を有するポリマーセグメント（A）とイオン伝導性成分を有さないポリマーセグメント（B）からなる膜であること、（2）AとBの体積比が 30/70～40/60 であること、（3）該膜中でAとBがマイクロ相分離構造を形成すること、及び（4）Aからなるチャンネルが膜を貫通するように配置せしめられていることを特徴するイオン伝導膜に関する。

【0013】また、本発明は、AとBが共有結合しているブロック共重合体であることを特徴とする上記のイオン伝導膜に関する。

【0014】また、本発明は、該ブロック共重合体（C）かつ該Aと同じモノマー成分からなるホモポリマーA'の混合物からなる膜であり、AとA'の体積の和とBの体積の比が 30/70～40/60 であり、該膜中でAとBはマイクロ相分離構造を形成しており、及びAからなるチャンネルが膜を貫通するように配置せしめられていることを特徴とする上記のイオン伝導膜に関する。

【0015】また、本発明は、該ホモポリマーA'の重合度が、該ブロック共重合体（C）中におけるAブロックの重合度を超えないことを特徴とする上記のイオン伝導膜に関する。

【0016】また、本発明は、該ブロック共重合体（C）がポリ（スチレンー（エチレンープロピレン）ースチレン）トリブロックコポリマーであり、かつスチレンユニットの 30 モル%以上がスルホン化されていることを特徴とする上記のイオン伝導膜に関する。

【0017】また、本発明は、ポリ（スチレンー（エチレンープロピレン）ースチレン）トリブロックコポリマーのスチレンユニットの 30 モル%以上がスルホン化されてなるブロックコポリマーと、スチレンユニットの 30 モル%以上がスルホン化されたポリスチレンのブレンドからなる上記のイオン伝導膜に関する。

【0018】また、本発明は、イオン伝導性成分を有するポリマーセグメントに選択的な溶媒であって沸点が 80℃以上の溶媒を成分として含有する溶媒からキャストされたことを特徴とする上記のイオン伝導膜に関する。

【発明の実施の形態】少なくとも 1 つのイオン伝導性成分を有するポリマー（A）と、イオン伝導性成分を有さないポリマー（B）からなる膜であって、AとBのマイクロドメインが互いに連続相を形成する体積組成（共連続組成）乃至は共連続組成にごく近い組成になるようにAとBの体積比を調整したポリマーを用いる。

【0019】2成分系ブロックコポリマーでは、文献

Matsen, M. W. ; Bates, F. S. ; Macromolecules 1996, 29, 1091

に開示されるように、特定の体積組成でマイクロドメインが共連続構造を形成することが予測されている。例えば文献 Khandpur, A. K. ; Foerster, S ; Bates, F. S. ; Hamley, I. W. ; Ryan, A. J. ; Bras, W. ; Almdal, K. ; Mortensen, K. ; Macromolecules 1995, 28, 8796 に開示されているポリ(スチレン-イソプレン)ジブロックコポリマーにおいては、ポリスチレンとポリイソプレンの体積比が32/68~35/65及び61/39~64/36の範囲で共連続構造が観察されている。

【0020】本発明人らは、少なくとも1つのイオン伝導性成分を有するポリマー(A)と、イオン伝導性成分を有さないポリマー(B)からなるブロックコポリマーを用い、前記AとBの体積比を、先に示した共連続組成乃至はその周辺の組成である、30/70~40/60、好ましくは、34/66~38/62 に調節することにより、イオン伝導チャンネルを安定に確保できることを見出した。

【0021】ポリマーAの体積組成が上記の範囲より小さい場合、イオン伝導性部位の連続性が損なわれるため、上記の体積組成の範囲が好適である。ポリマーAの体積組成が上記の範囲にあれば、膜の内部構造がスポンジ状のマイクロドメイン構造であっても、熱による構造変化に対して膜を貫通するイオン伝導チャンネルをより安定に確保することができる。

【0022】また、上記の範囲以外、例えば、AとBの体積組成が50/50に近くなると、交互に並んだAのラメラ及びBのラメラからなる層状のマイクロドメイン構造が膜内部に形成され、特にこの層状構造は膜の表面近傍で膜表面に対して平行に配列する。このような膜内部の構造は、膜を貫通してのイオン伝導チャンネルを阻害し望ましくないため、上記の体積組成の範囲が好適である。本発明のマイクロドメイン構造は、ネットワーク状に連結し、その構造の長周期は10~100nmのものが好ましく得られる。

【0023】更に、AがBより多い体積組成の場合、加湿環境下では膜形状の安定性が損なわれるため、上記のBリッチな組成が好適である。

【0024】この目的に用いるブロックコポリマーは、ビニルスルホン酸ナトリウム、アルスルホン酸ナトリウム、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、ビニルホスホン酸、ビニルベンゼンホスホン酸などスルホン酸基やホスホン酸基のついたビニルモノマーのようなイオン伝導性モノマー(MA)と、スチレン、2-ビニルピリジン、ステアリン酸ビニル、ラウリン酸ビニルなどの非イオン伝導性モノマー(MB)をアニオン重合合法などにより、MAからなるブロック鎖とMBから

なるブロック鎖の体積比が30/70~40/60の範囲になるように、ブロック共重合して得ることができる。

【0025】ブロック共重合体におけるMAとMBの好ましい組み合わせとしては、例えば、スチレンスルホン酸-2-ビニルピリジン、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸-アクリロニトリルなどがある。

【0026】あるいは、イオン伝導性部位を導入可能なブロック鎖(A0)と、イオン伝導性部位を有さないブロック鎖(B)からなるブロックコポリマーで、A0とBの体積比が30/70~40/60の範囲にあるものを用い、ブロックコポリマーのA0部分にイオン伝導性部位を後から導入する方法を取ることができる。この目的に用いられるブロックコポリマーとして、比較的安価に入手できることより、ポリ(スチレン-エチレン-プロピレン)-スチレン)トリブロックコポリマー、ポリ(スチレン-エチレン-ブチレン)-スチレン)トリブロックコポリマー、ポリ(スチレン-ブタジエン-スチレン)トリブロックコポリマー、ポリ(スチレン-イソプレン-スチレン)トリブロックコポリマーなどのようなトリブロックコポリマーが好適である。

【0027】ここで、例えばポリ(スチレン-エチレン-プロピレン)ジブロックコポリマー、ポリ(スチレン-ブタジエン)ジブロックコポリマーなどの、ジブロックコポリマーも本願発明に用いることができるが、トリブロックコポリマーの方が膜の力学的安定性の面から好適に用いられる。

【0028】上記のブロックコポリマーは特定のブロック鎖(A0)にイオン伝導部位が導入され供される。例えば、文献 Carretta, N. ; et al. ; J. Mem. Sci. 2000, 166, 189 の方法を用いて選択的にポリスチレンブロックにスルホン酸基を導入することができる。

【0029】具体的な方法として、トリブロックコポリマーの溶液を調整し、この溶液にアセチルサルフェートを添加することによって、スルホン酸基が選択的にポリスチレンブロック鎖に導入される。この方法を用いて導入されたスルホン酸基のスチレンユニットに対する量(スルホン化率)は、上記文献によれば概略15モル%とされているが、本発明人らの実験によれば添加するアセチルサルフェートのスチレンユニットに対するモル比を1/1に近付けることによって、スルホン化率を30モル%程度以上にすることができる。

【0030】或いは、前出の特表平10-503788号公報に開示されている方法を用いてポリスチレンブロックにスルホン酸基を導入することができる。

【0031】このようにして、イオン伝導性成分を有するポリマー(A)と、イオン伝導性成分を有さないポリマー(B)からなるブロックコポリマー(C)が得られる。ここで、ブロックコポリマー(C)へAと同じモノ

10

20

30

40

50

マー成分からなり且つイオン伝導性成分を有するポリマー (A') を添加することができる。この場合においては、最終的にイオン伝導性部位を有するポリマーの組成が上記の範囲であれば、A' 添加前のブロックコポリマー中における A と B の体積比は、上記の 30/70~40/60 の範囲に限定されない。

【0032】ここで、ブロックコポリマーに添加する上記のポリマー (A') の重合度が大きい場合、ブロックコポリマーと A' がマクロに相分離し易くなり、添加した A' がイオン伝導チャンネルの確保に寄与しなくなる。

【0033】添加するポリマー (A') の好適な重合度の範囲は、ブロックコポリマー中における A ブロックの重合度を超えない範囲、更に望ましくは A ブロックの重合度の 1/2 乗乃至はそれ以下の重合度である。但し A' の重合度が低くなると、A' が膜表面に析出してしまふ恐れがあるため、A' の重合度としては、A ブロックの重合度の 1/2 乗乃至はその近傍が望ましい。ここで C として両側に A ブロックを有する ABA 型のトリブロックコポリマーを用いる場合、A ブロックの重合度とは両側のブロックの重合度の和ではなく、各ブロックの重合度をいう。

【0034】ここで開示されたイオン伝導性成分を有し且つ A ブロックの重合度を越えない重合度のポリマー (A') を添加する方法は、本願発明に供し得るブロックコポリマーの種類を広げるものである。好適なポリマー (A') の具体例としては、ポリスチレンスルホン酸、ポリビニルベンゼンホスホン酸などがある。

【0035】特定のブロック鎖にイオン伝導部位を有するブロックコポリマー (C) 乃至はブロックコポリマー (C) とホモポリマー (A') のブレンドは、有機溶媒に溶解した後、適当な基板上にキャストされ製膜される。溶液をキャストする方法としては、バーコーター法、基板を溶液に浸漬する方法、スピンキャスト法などを用いることができる。

【0036】製膜に用いる基板には、イオン伝導性部位を有するブロック鎖 (A) に選択的な表面を有する基板を用いる。

【0037】ここでブロック鎖 (A) に選択的な表面を有する基板とは、A と基板との界面張力が、イオン伝導性部位を有さないブロック鎖 (B) と基板との界面張力に比べて小さいことを意味する。例えば、A としてスルホン化したポリ (スチレン-エチレン-プロピレン) ースチレン) トリブロックコポリマーに対しては、ガラス基板などが好適に用いられる。イオン伝導性部位を有さないブロック鎖 (B) に選択的な基板を用いた場合、基板と接していた側の膜表面が B 成分によって覆われることによって、イオン伝導性が阻害されるため好ましくない。

【0038】上記の製膜に用いる有機溶媒の選択は重要である。例えば、スルホン化したポリ (スチレン-エ

チレン-プロピレン) ースチレン) トリブロックコポリマーをテトラヒドロフラン (THF) 溶液からバーコーター法などによりガラス基板上に製膜した場合、大気中への急激な THF の蒸発に伴って、膜に多数の欠陥 (亀裂など) が生じる。更に膜表面が粗面化する。この故に、THF のような揮発性の高い溶媒を用いる場合には、基板にキャストしたブロックコポリマー溶液を乾燥する際、溶液からの溶媒の蒸発速度を抑制する。

【0039】ここでいう溶媒の蒸発速度の抑制は、例えば密封槽に調節可能なガス導出路を設けたものを用い、この槽中で該溶液を乾燥することによって行うことができる。槽内部は、溶液から蒸発した溶媒によって概ね溶媒の飽和蒸気下に保たれ、溶媒蒸気はガス導出路を通してゆっくりと排出される。

【0040】または THF のような高揮発性の溶媒の代わりに、N, N-ジメチルホルムアミド (DMF) 等の比較的揮発性の低い溶媒が好適に用いられる。ここで前記揮発性の低い溶媒は、THF などの揮発性の高い溶媒と混合して用いることができる。

【0041】溶液から製膜したブロックコポリマーの表面には通常、文献 Hasegawa, H.; Hashimoto, T.; Polymer 1992, 33, 475 に開示されているように、表面張力の小さいブロック鎖からなる濡れ層が膜の表面に形成される。大気中では通常、イオン伝導性部位の方がイオン伝導性を有さない部位に対して表面張力が大きいため、上記の濡れ層は非イオン伝導層であり、膜の表面でイオン伝導チャンネルを阻害し、望ましくない効果を生じる。しかし本発明人らの実験によれば、イオン伝導性部位を有するブロック鎖 (A) に選択的な溶媒 (S1) を溶媒とした該ブロックコポリマーの溶液をキャストに用いれば、イオン伝導チャンネルに対する望ましくない効果が抑制できることが分かった。

【0042】ここで、イオン伝導性部位を有するブロック鎖 (A) に選択的な溶媒 (S1) とは、イオン伝導部位を有さないブロック鎖 (B) と比べて、S1 がより A の方に親和的であることをいう。

【0043】溶媒 S1 が A の方に親和的とは、S1 がキャストされた溶液の膜から蒸発などによって取り除かれる際、B からなるマイクロドメイン中に含まれる S1 の量と、A からなるマイクロドメイン中に含まれる S1 の量を比較したとき、後者が前者に比べ多くなることを意味する。すなわち、溶媒 S1 は先ず B のマイクロドメイン中から除かれ、最後に A のマイクロドメイン中から除かれる。

【0044】親和性の程度は、例えば各々のブロック鎖成分、溶媒の溶解度パラメータの差を用いて求めることができ、一般に溶解度パラメータの差の絶対値が小さいほど親和性は高い。溶解度パラメータの値は公知の文献

Brandrup, J.; Immergut, E.

H.; Grulke, E. A.; Polymer Ha

ndbook, 4th ed., John Wiley & Sons, New York, 1999 などにより容易に知ることができる。

【0045】このようなS1として、例えば水、メタノール、エタノール、1-ブタノール、1-プロパノールなどのアルコール類、DMF、N、N-ジメチルアセトアミド(DMAc)、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)などが挙げられる。S1として高揮発性の溶媒を用いると、イオン伝導性部位(A)に選択的な溶媒を用いた効果が損なわれ、表面に非伝導性成分(B)が生じやすくなる。このため、比較的揮発性の低い溶媒を用いる。ここで揮発性が低いとは、乾燥条件にも依存するが、本発明人らが行った実験によれば概略80℃以上、望ましくは90℃以上の沸点を有する1-プロパノールやDMFなどの溶媒が、膜表面におけるイオン伝導部位の確保の点で好適に用いられる。このような低揮発性の溶媒は、先に述べた製膜時に生じる欠陥防止の点からも望ましい。

【0046】ここでS1は必ずしも単一の溶媒を意味せず、複数の溶媒の混合溶媒を用いることが出来る。例えばスルホン化ポリ(スチレン- (エチレン-プロピレン)-スチレン)トリブロックコポリマーにポリスチレンスルホン酸を添加したブレンドをキャストする場合、DMFとアルコール類の混合溶媒などが好適に用いられる。S1として混合溶媒を用いる場合、全ての溶媒成分が先に述べた80℃以上の沸点を有する必要はなく、最も低揮発性の成分(S1V)についてその沸点が80℃以上の範囲にあればよい。この時S1中のS1Vの量は、溶液中のポリマーに対する重量の比が1/99以上になるように調整する。

【0047】イオン伝導性部位を有するブロック鎖(A)に選択的な溶媒(S1)のみを溶媒に用いた場合、ブロックコポリマー(C)を均一に溶解させることが必ずしも容易ではない。そこでS1より揮発性の高い溶媒であってCを溶解する溶媒S2を混合して用いることができる。S2として、例えばスルホン化ポリ(スチレン- (エチレン-プロピレン)-スチレン)トリブロックコポリマーや、そのポリスチレンスルホン酸とのブレンドに対してTHF、1, 2-ジクロロエタンなどが挙げられる。ここでS2は必ずしも単一の溶媒を意味せず、複数の溶媒からなる混合溶媒を用いることができる。

【0048】このようにして、安定にイオン伝導性を示す膜が得られる。イオン伝導性は、例えば、相対湿度60%の雰囲気中で測定して、10-4~10-1 S/cmの好ましく得られる。この膜は、製膜に用いた基板から剥離して、燃料電池用の固体電解質膜として用いることができる。あるいは燃料電池のガス拡散電極を基板として製膜し、燃料電池に組み込むことができる。

【0049】

【実施例】実施例1

ブロックコポリマーとして、ポリ(スチレン- (エチレン-プロピレン)-スチレン)トリブロックコポリマーで、スチレンブロック(A0)と(エチレン-プロピレン)ブロック(B)の体積比が26/74のもの(C0)を用いた。ブロックコポリマーC1において、両側のスチレンブロックの重合度は共に約130であった。またC1へ添加するため、重合度15のポリスチレン(A0')を用いた。無水酢酸14.9mlと濃硫酸5.6mlを0℃で混合攪拌し、アセチルサルフェート溶液(AS)を作製した。

【0050】トリブロックコポリマーC0の10gを1, 2-ジクロロエタン(DCE)100mlに溶解し、50℃に保持した。この溶液(SC0)に、ポリマーC中のスチレンユニットに対してアセチルサルフェートのモル比が1/1になるように、前記アセチルサルフェート溶液ASを加え、溶液温度を50℃に保持したまま、3時間攪拌を行った。

【0051】溶液SC0にイソプロピルアルコール10mlを注入し、反応を停止させた。溶液SC0を50℃で乾燥させ、固形物を析出させた。前記固形物をメタノールで洗浄した後乾燥させ、スルホン化トリブロックコポリマーCを得た。ホモポリマーA0'の1gをDCE3mlに溶解し、50℃に保持した。この溶液(SA0')にポリマーA0'のスチレンユニットに対してアセチルサルフェートのモル比が1/1になるように、前記アセチルサルフェート溶液ASを加え、溶液温度を50℃に保持したまま、3時間攪拌を行った。

【0052】溶液SA0'にイソプロピルアルコールを注入し、反応を停止させた。溶液SA0'を50℃で乾燥させ、スルホン化ポリスチレンA'を得た。ポリマーC1中のポリスチレンブロックA1及びホモポリマーA'のスルホン化率をプロトンNMRにて測定したところ、それぞれスチレンユニットに対して28mol%、55mol%のスルホン酸基が導入されていることが分かった。スルホン化ポリスチレンA'の重合度は、プレポリマーA0'の重合度15と等しく、スルホン化ブロックコポリマーCにおけるスルホン化ポリスチレンブロックAの重合度を超えていない。更にポリマーA'の重合度は、Aの重合度の1/2乗(11)に近い値となっていた。

【0053】THFとメタノールを重量比9/1となるように混合し溶媒Sを作製した。トリブロックコポリマーCとポリマーA'を、ブロック鎖AとポリマーA'がポリマー中で占める体積が30%となるように、前記溶媒Sに溶解した。ここでポリマー濃度は5重量%となるように調整した。

【0054】上記の溶液をガラス基板上にバーコーター法によりキャストし、弁を設けた密閉槽中で、槽内を溶媒の飽和蒸気圧に保ちながら1日かけて乾燥した後、均

一旦透明な固体電解質フィルムF1を得た。このフィルムの膜厚は160 μ mであった。フィルムの内部構造は、フィルムの超薄切片を切り出し、該切片を四酸化オスミウムで染色した後、日立製作所製HF-100FA透過型電子顕微鏡（以下TEM）で観察した。

【0055】TEMでは、イオン伝導性部位を有さないB1からなるドメインとイオン伝導性部位を有するA又はA'からなるドメインがマイクロ相分離を生じている様子が観察された。Bからなるドメインはマトリックスをなし、その中でA又はA'からなるドメインはネットワーク状に連結し、膜を貫いて連続したドメインを形成していることが観察された。

【0056】更に、フィルムの小角X線散乱スペクトルを、リガク社製回転対陰極型X線回折装置RINT2500型を用いて測定した。小角X線散乱スペクトルのピーク位置から求めた前記ネットワーク状の構造の長周期は31nmであった。膜表面をデジタルインスツルメンツ社製原子間力顕微鏡（以下AFM）で観察した。AFMで測定した膜の局所的な表面粗さは概略4.0nmであった。AFMチップを共振点近傍で振動させながら膜の表面と接触させると、文献Zhong, Q.; Innis, D.; Kjoller, K.; Elings, V. B.; Surf. Sci. Lett. 1993, 290, L688で指摘されているように、表面がガラス状かゴム状かによって前記のチップ振動に位相のずれが生じる。この位相のずれにより、室温でガラス状態にあるAとゴム状態にあるBの、膜表面における分布を調べることができる。

【0057】位相像において位相が小さい成分（A）によって占められている面積は全表面積の47%に及んでいた。フィルムのイオン伝導度は、得られた固体電解質をステンレスシートで挟み込み、電極間に交流を印加して抵抗部分を測定する交流インピーダンス法を用いておこない、コール・コールプロットの実数インピーダンス切片から計算して求めた。測定は50℃で行った。フィルムF1のイオン伝導度を相対湿度40%、60%、90%の各雰囲気中で測定したところ、それぞれ 3.5×10^{-4} S/cm、 3.5×10^{-3} S/cm、 3.1×10^{-2} S/cmであった。

【0058】実施例2

実施例1のフィルムF1に対して、温度80℃、相対湿度80%の雰囲気中で2週間熱処理を行った。このフィルムをFA1とする。

【0059】フィルムFA1の長周期を測定すると26nmとなり、熱処理前に比べて少し低下していた。このフィルムの内部構造をTEMで観察すると、Bからなるマトリックスと、A又はA'からなるドメインの界面が熱処理前に比べて鮮明になっており、熱処理前の構造が非平衡状態であったことを示した。しかし、熱処理後においても、A又はA'からなるドメインはネットワーク

状の構造を維持していた。フィルムFA1のイオン伝導度を相対湿度40%、60%、90%の各雰囲気中で測定したところ、それぞれ 4.8×10^{-4} S/cm、 3.9×10^{-3} S/cm、 3.1×10^{-2} S/cmであり、熱処理前と同等以上であり、イオン伝導チャネルが安定に維持されていることが示された。

【0060】実施例3

キャスト溶媒SとしてTHFとメタノール及びDMFを重量比90/10/0.1となるように混合したものをを用いた以外は、実施例1と同様にして、均一かつ透明な固体電解質フィルムF2を得た。フィルムF2の膜厚は160 μ mであった。

【0061】このフィルムの内部構造を観察したところ、間隔25nm程度で分散したA又はA'からなるドメインがネットワーク状の構造を形成していた。AFMで測定したこのフィルムの局所的な表面粗さは1.7nm程度と良好な平滑性を示した。またAFM位相像において位相が小さい成分（A）によって占められている面積は全表面積の67%程度に達し、DMFを用いない場合（実施例1）に比べて向上した。このフィルムのイオン伝導度を相対湿度40%、60%、90%の各雰囲気中で測定したところ、それぞれ 1.3×10^{-3} S/cm、 7.8×10^{-3} S/cm、 7.1×10^{-2} S/cmと実施例1より向上し、低揮発性且つスルホン化ポリスチレンに選択的な溶媒（DMF）を添加することによってイオン伝導率が向上する効果が見られた。

【0062】実施例4

スルホン化ポリスチレンブロックAとスルホン化ポリスチレンA'の占める体積の和とポリ（エチレンープロピレン）ブロックBの体積の比が35/65になるように、A'を添加した以外は実施例1と同様にして、均一な透明フィルムF3を得た。このフィルムの内部構造を観察すると、イオン伝導性部位を有さないBからなるマトリックス中で、イオン伝導性部位を有するA又はA'からなるドメインがマイクロ相分離を生じている様子が観察された。ここでA又はA'からなるドメインは、ネットワーク状に連結し、膜を貫いて連続したドメインを形成していた。小角X線散乱スペクトルのピーク位置から求めた前記のネットワーク状の構造の長周期は33nmであった。

【0063】比較例1

トリブロックコポリマーCにポリマーA'を添加しなかった以外は実施例1と同様にして、均一な透明フィルムF4を得た。このフィルムの内部構造をTEMで観察すると、イオン伝導性部位を有さないBからなるマトリックス中で、イオン伝導性部位を有するAからなるドメインがマイクロ相分離を生じている様子が観察された。またAFM位相像において位相が小さい成分（A）によって占められている面積は全表面積の42%であり、A'を添加した場合（実施例1）に比べて低下した。フィルム

F4のイオン伝導度を相対湿度40%、60%、90%の各雰囲気中で測定したところ、それぞれ 1.7×10^{-5} S/cm、 2.2×10^{-4} S/cm、 2.6×10^{-3} S/cmであり、実施例1と比較して著しく低い伝導率を示した。

【0064】比較例2

ポリマーA'として、重合度380のスルホン化ポリスチレン(A1')を用いた以外は実施例1と同様にして固体電解質フィルムF5を得た。フィルムF5の内部を観察すると、所々にポリマーA1'からなる粗大ドメインが形成されており、粗大ドメイン間には比較例1と同様の構造が観察された。フィルムF4のイオン伝導度を測定したところ、比較例1とほぼ同じ伝導率を示し、ポリマーA1'添加の効果が見られなかった。比較例3ブロックコポリマーとして、ポリ(スチレン-エチレン-ブタジエン)-スチレン)トリブロックコポリマーで、スチレンブロック(A0)と(エチレン-プロピレン)ブロック(B)の体積比が26/74のもの(C0)を用いた以外は実施例1と同様にして、均一な透明フィルムF6を得た。このフィルムの内部構造をTEMで観察すると、マイクロドメインがお互いに入り組んだネットワーク状の構造をしていた。またAFM位相像において位相が小さい成分(A)によって占められている面積は全表面積の42%であった。フィルムF6に対して温度80℃、相対湿度80%の雰囲気中で2週間熱処理を行いフィルムFA6を得た。このフィルムの内部構造をTEMで観察すると、マイクロドメインの界面が鮮明となり、スルホン酸基を含むAドメインからなるシリンダー状の構造がはっきりと現れ、熱処理前に見られたAドメインが互いに連結した構造が損なわれた。

【0065】

【発明の効果】本発明によりイオン伝導性膜について、そのイオン伝導性能と耐熱安定性を向上させることがで

きる。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は本発明の実施例1のイオン伝導膜のTEM観察像(300nm×300nm)を示す。イオン伝導性部位を有するA又はA'からなるドメインがマイクロ相分離を生じている様子が観察できる。

【図2】図2は本発明の実施例1のイオン伝導膜表面のAFM観察像(位相像、2000nm×2000nm)を示す。ところどころBドメインに覆われた部分がある一方で、イオン伝導性部位を有するA又はA'からなるドメインが表面に現れている様子が観察できる。

【図3】図3は本発明の実施例2のイオン伝導膜のTEM観察像(300nm×300nm)を示す。

【図4】図4は本発明の実施例3のイオン伝導膜のTEM観察像(300nm×300nm)を示す。

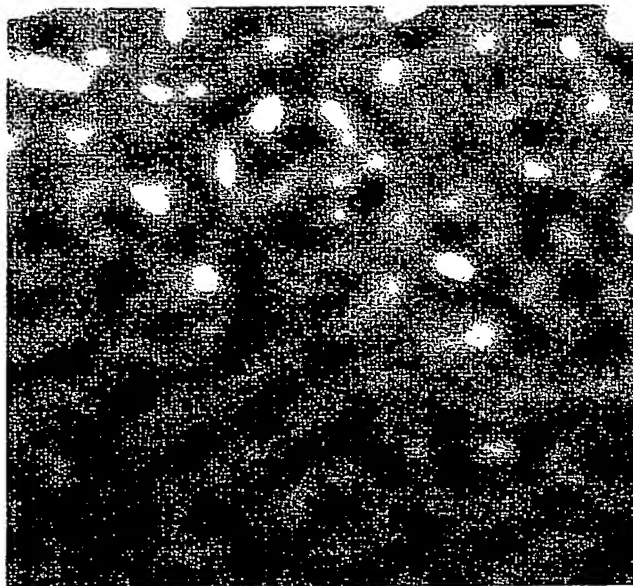
【図5】図5は本発明の実施例3のイオン伝導膜表面のAFM観察像(位相像、2000nm×2000nm)を示す。イオン伝導性部位を有するA又はA'からなるドメインがほぼ均一に表面に現れている様子が観察できる。

【図6】図6は比較例2のイオン伝導膜のTEM観察像(1500nm×1500nm)を示す。A'からなるドメインがマクロ相分離を生じている。

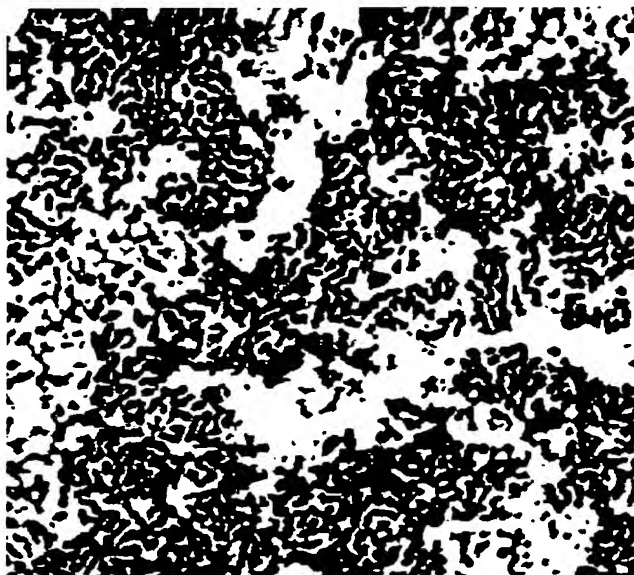
【図7】図7は比較例3の熱処理前におけるイオン伝導膜のTEM観察像(300nm×300nm)を示す。イオン伝導性部位を有するA又はA'からなるドメインがマイクロ相分離を生じている様子が観察できる。

【図8】図8は比較例3の熱処理後におけるイオン伝導膜のTEM観察像(300nm×300nm)を示す。ドメイン界面が明瞭になると共に、Aドメインが平行に並んだシリンダー状になることにより、Aドメイン相互の連結性が損なわれている様子が観察できる。

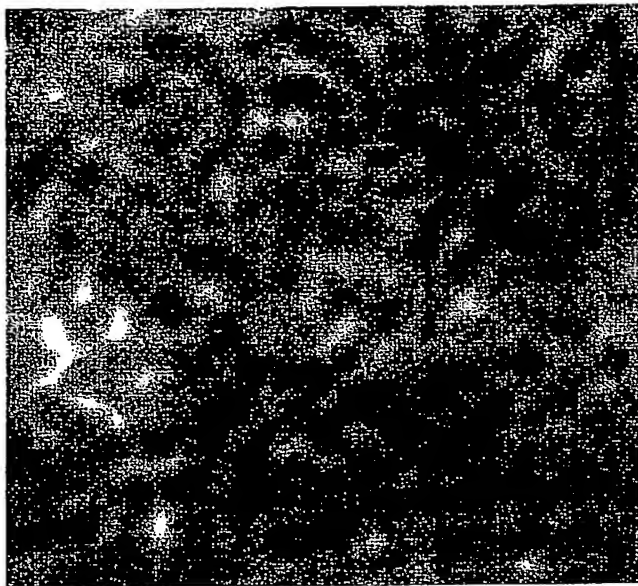
【図1】



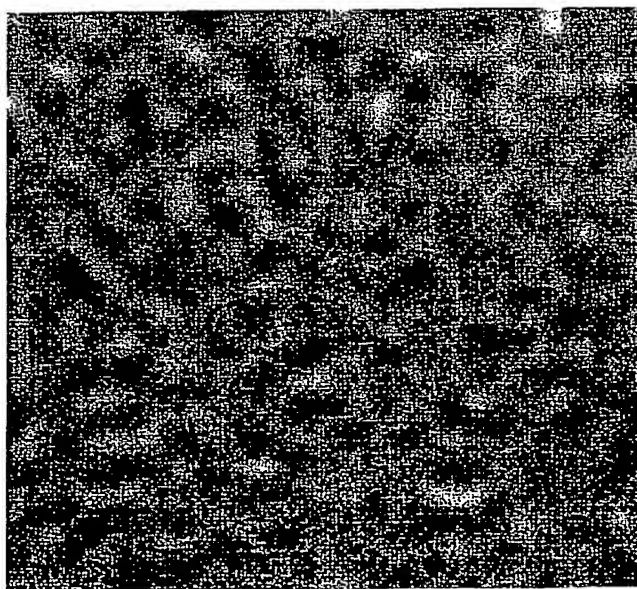
【図2】



【図 3】



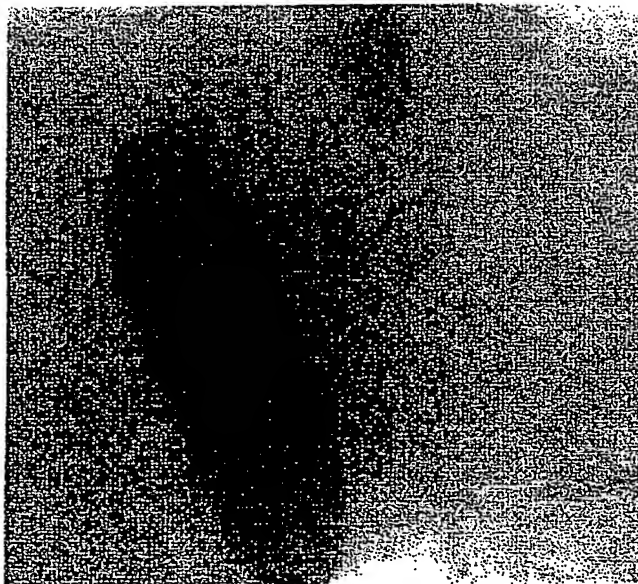
【図 4】



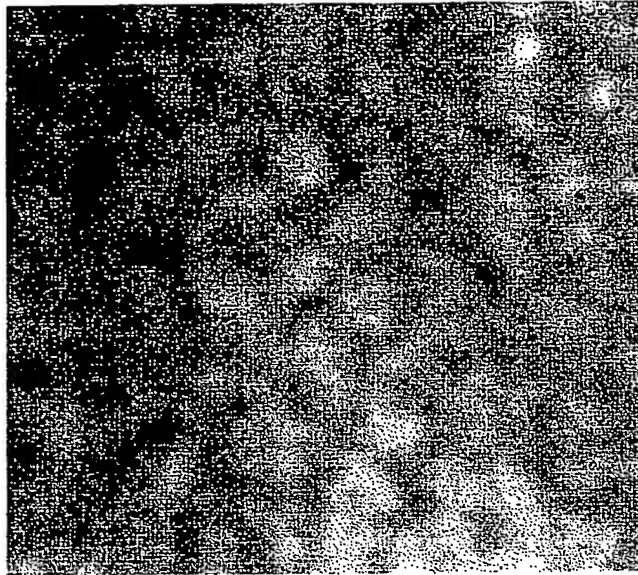
【図5】



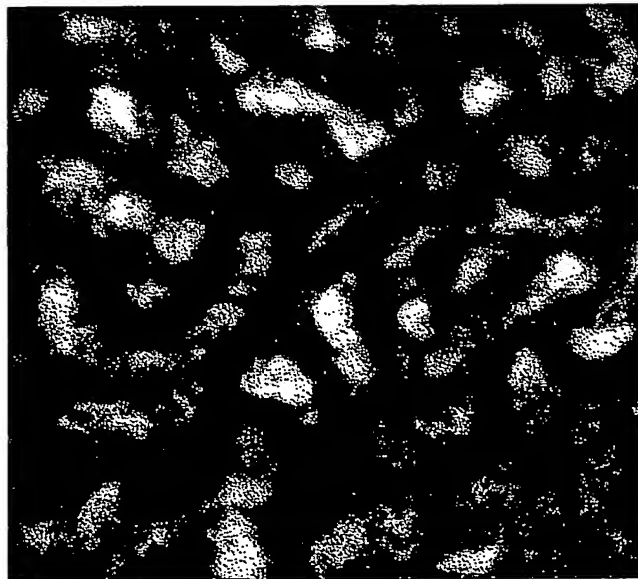
【図6】



【図7】



【図8】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷
// H 0 1 M 8/10

識別記号

F I
H 0 1 M 8/10

テーマコード(参考)

F ターム(参考) 4F071 AA15 AA15X AA20 AA20X
AA22 AA22X AA75 AA78
AF37 AH15 FA05 FA07 FB01
FC01 FD02 FD04
4J002 BC12X BP03W GQ02
5G301 CA30 CD01
5H026 AA06 BB00 CX05 EE18 HH05
HH08

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☒ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.